

## Pruebas de Aptitud Técnica en Agua Residual

Arvizu R., Lara V., Mitani Y. Reyes A

Centro Nacional de Metrología  
km 4,5 Carretera a Los Cués, 76246, Querétaro, México.  
marvizu@cenam.mx

### RESUMEN

Las pruebas de aptitud técnica (PA) juegan un papel importante para demostrar la capacidad de medición de los laboratorios de prueba. La Guía ISO 43 describe diversos tipos de PA, sus lineamientos y algunos estimadores estadísticos para su evaluación. Por su importancia en la confiabilidad de la evaluación de la competencia técnica, se destacan las pruebas que emplean valores de referencia. El CENAM ha empleado el estadístico de desempeño error cuadrático medio relativo (ECMR), que emplea valores de referencia certificados; en este documento se describe su aplicación y resultado para mejorar el desempeño de los laboratorios analíticos de agua residual.

### 1. INTRODUCCIÓN

Existen dos tipos de pruebas (ensayos) de comparación: intralaboratorio e interlaboratorio. Las pruebas intralaboratorio permiten evaluar el desempeño dentro del laboratorio, considerando la evaluación del equipo, los métodos y el personal del mismo laboratorio; las interlaboratorio son aquellas que se realizan entre laboratorios, llamadas típicamente pruebas *Round Robin*. Estas pruebas permiten evaluar el desempeño de los laboratorios participantes, utilizando el mismo ó similar material ó dispositivo de medición, de acuerdo a condiciones predeterminadas [1].

Las pruebas interlaboratorio más utilizadas son:

- a) Pruebas de colaboración, donde los participantes son laboratorios de prueba con competencia técnica demostrada, cuyo objetivo es evaluar el desempeño de nuevos métodos de medición, validar métodos y/o certificar materiales de referencia;
- b) Pruebas de aptitud técnica, donde los laboratorios participan como parte de un proceso de acreditación, para evaluar su competencia técnica y mejorar su desempeño analítico.

Desde 1994 el CENAM ha prestado el servicio de PA a laboratorios del sector ambiental en medición de parámetros en agua residual establecidos por la Norma Mexicana NOM-001-ECOL-96 [2], como los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Así mismo, a lo largo de 14 años, el CENAM también ha implementado este servicio en otras áreas de aplicación del sector ambiental, y en los sectores de alimentos, agrícola, salud, en la industria petroquímica, minera e incluso lo ha proporcionado a algunos países de América del Sur.

En este trabajo se presenta la aplicación de las pruebas de aptitud técnica, para la evaluación del desempeño de laboratorios de análisis de parámetros de agua residual, empleando como ejemplo la medición de cadmio (Cd), debido a su grado de dificultad en niveles bajos, de acuerdo a los métodos de medición de las Normas Mexicanas NMX-AA-051-SCFI-2001 y NMX-AA-060-1981 [3]. Se describe de manera general el protocolo utilizado, las mejoras implementadas para la automatización del manejo de datos, así como el estimador estadístico empleado por el CENAM para la evaluación de dichas pruebas durante catorce años: el Error Cuadrático Medio Relativo (*ECMR*). El *ECMR* al incluir la evaluación de la reproducibilidad y del sesgo con respecto a valores de referencia con trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades (SI), proporciona información para evaluar la competencia técnica, con base a las dos principales fuentes de error en un proceso de medición, la variabilidad y la exactitud.

### 2. DESARROLLO DE LAS PRUEBAS DE APTITUD TÉCNICA

#### 2.1. Normatividad

El propósito principal de la participación de los laboratorios de prueba (ensayo) en esquemas de PA es demostrar el desempeño analítico de los laboratorios participantes y promover su mejoramiento continuo, tal como es establecido por requerimientos normativos, por ejemplo: la NMX-EC-17025-IMNC-2006 [4] en el punto 5.9; la Norma ISO/IEC 17011:2004 [5], en su sección 7.15, la Guía ILAC-G13-2007 [6] y la Norma Mexicana NMX-EC-43/1-IMNC-2005 [7]. En esta última norma se describen los tipos comunes de programas de pruebas de aptitud: de comparación de mediciones,

de pruebas interlaboratorio, de prueba de muestra dividida, cualitativos, con valores conocidos y de procesos parciales.

## 2.2. Procedimiento General

El procedimiento general de las PA que se ha aplicado a los laboratorios de prueba analíticos dedicados al análisis de agua residual, está de acuerdo a la Norma NMX-EC-43/1-IMNC-2005 [7] y consiste en:

- Preparar una muestra de referencia homogénea con un valor o valores certificados de acuerdo a la norma ISO Guide 35:2006 [8], ésta es distribuida a los laboratorios participantes.
- Enviar a los laboratorios participantes, las muestras acompañadas por un protocolo específico para cada parámetro a medir, y un método de referencia sugerido, de acuerdo a lo que establece la Norma Mexicana NOM-001-ECOL-1996 [2], sobre las descargas de aguas residuales. Para el caso de Cd, las normas que establecen los métodos analíticos NMX-AA-051-SCFI-2001, método espectrofotométrico de absorción atómica y NMX-AA-060-1981, método colorimétrico de la ditizona [3].
- El protocolo se proporciona a través del portal de Internet [www.cenam.mx/pat/acceso.asp](http://www.cenam.mx/pat/acceso.asp), asignándose un código para efecto de mantener la confidencialidad de la prueba.
- Se otorga a los laboratorios un plazo límite para realizar la prueba y entregar resultados.
- Recepción de resultados vía el mismo portal de Internet.
- Realizar evaluación de los resultados reportados, acorde al diseño experimental establecido.
- Aplicar un criterio de evaluación, de acuerdo a un estimador estadístico, previamente aprobado por los convocantes de la PA y declarado a los participantes.
- Enviar informe a los laboratorios participantes, con la información relevante.
- Para aquellos laboratorios que no obtengan un nivel aceptable de competencia, durante la organización de un taller posterior a la prueba, se dan sugerencias para la mejora de su desempeño.

## 2.3. Valor Asignado

De acuerdo a la norma NMX-EC-43/1-IMNC-2005 [7], existen varios procedimientos disponibles para la determinación del valor asignado:

- Uso de valores conocidos.
- Valores de referencia certificados.
- Valores de referencia proporcionados a partir de medición con un material de referencia trazable a un patrón nacional o internacional

- Valores de consenso de los laboratorios expertos, que cuenten con métodos validados, con competencia demostrable.
- Valores de consenso de los laboratorios participantes, siempre y cuando se utilicen estimadores estadísticos que incluyan la consideración de efectos de los valores extremos, como el uso de métodos estadísticos robustos o, eliminando valores extremos como lo describe la Norma ISO 5725-2 [9].

### 2.3.1. Valores de Referencia

En las pruebas de aptitud técnica, el CENAM emplea valores certificados como valor asignado, de esta forma, la evaluación de la aptitud técnica del valor resultado de una medición, se basa en valores certificados trazables al Sistema Internacional de Unidades (SI). Ello le proporciona al esquema de PA una mayor confiabilidad, para que el laboratorio participante mejore su desempeño al uniformizar los criterios y procedimientos de medición. Los valores certificados se asignan de acuerdo a la Guía ISO 35:2006 sobre certificación de materiales de referencia [8] y la norma NMX-CH-164-IMNC-2006 sobre aseguramiento de calidad para productores de materiales de referencia [10].

### 2.4. Criterio de Evaluación con base a Estimadores Estadísticos

El criterio de evaluación se da a conocer a través del protocolo, para que los participantes a la PA tengan conocimiento previo. De acuerdo a la norma NMX-EC-43/1 [7], los estadísticos de desempeño a emplear deben ser enfocados al cumplimiento del objetivo, algunos se mencionan en su Anexo A, y son algunas medidas de variabilidad, estadísticos robustos y estadísticos cuantitativos. La norma NMX-CH-13528-IMNC-2007 [11], incluye información detallada sobre los diversos estimadores estadísticos de uso en las PA. De estos estimadores estadísticos el más comúnmente empleado es el z-score, el cual es discutido en el punto 2.6.

El CENAM ha usado el estadístico error cuadrático medio (*ECM*), que emplea valores de referencia certificados, como la base de la evaluación de la aptitud técnica de los laboratorios que participan. Una consideración importante y novedosa es el utilizar la incertidumbre del valor certificado, de esta manera los resultados de los participantes en la prueba son comparados a los valores de magnitudes emitidos por un Instituto Nacional de Metrología (INM). Este proceso de evaluación no requiere de valores asignados por tratamientos

puramente estadísticos, tampoco utiliza pruebas de valores extremos y no depende del número de participantes, porque es una comparación directa al valor del material de referencia certificado (MRC). En este trabajo para ejemplificar el uso del estimador *ECMR* se presenta el resultado de una PA para Cd en agua; adicionalmente se realizó la comparación de los estadísticos z-score con el empleado por el CENAM *ECMR*.

**2.5. El Error Cuadrático Medio Relativo**

La medida del error (*MSE*), es un estimador que cuantifica la cantidad en que éste difiere del valor verdadero, y es definido como,

$$MSE(\hat{\theta}) = E \left[ (\hat{\theta} - \theta)^2 \right], \tag{1}$$

donde  $\hat{\theta}$  es el estimador con respecto al parámetro  $\theta$ . La medida del error puede estimarse en sus principales contribuciones: sesgo (*b*) y varianza ( $s^2$ ), donde *b* y *s* son estimadores de las dos fuentes más importantes de error en un proceso de medición, considerando a ambas como variables aleatorias en un período largo de tiempo. El *ECM* es definido como la raíz cuadrada de la suma de cuadrados del sesgo con respecto al valor de referencia y la desviación estándar del resultado del laboratorio participante [12]:

$$ECM = \sqrt{b^2 + s^2}, \tag{2}$$

donde el sesgo es definido como la diferencia entre el valor certificado *X* y el valor promedio medido por cada laboratorio,

$$b = \left| \bar{X}_{lab} - X \right|. \tag{3}$$

La desviación estándar *s* es definida por la Ec. (4) y el promedio de los resultados de medición de cada laboratorio se estima por la Ec. (5):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}, \tag{4}$$

$$\bar{X}_{lab} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n X_i. \tag{5}$$

En el protocolo de la prueba se especifica el número de mediciones *n*, empleando un diseño experimental. Para la medición de cadmio, normalmente se solicitan cinco mediciones

independientes, durante tres días, por lo que *n* es igual a 15. En este esquema no se considera una variación de largo plazo [13]. Con el fin de evaluar la competencia técnica, se estima el error cuadrático medio relativo (*ECMR*), que es la relación que existe entre el *ECM* y la incertidumbre emitida por el CENAM:

$$ECMR = \frac{ECM}{U}, \tag{6}$$

donde *U* es la incertidumbre expandida asociada al valor certificado del material de referencia *X*, con un factor de cobertura *k* = 2 para el nivel de confianza al 95 %, sustituyendo la Ec. (2) en la Ec. (6) se obtiene la Ec. (7):

$$ECMR = \sqrt{\left(\frac{b}{U}\right)^2 + \left(\frac{s}{U}\right)^2}. \tag{7}$$

La Ec. (7) representa la fórmula de una circunferencia con radio *ECMR* en un plano cartesiano, donde en un par ordenado (*b/U*, *s/U*) el primer componente está relacionado con el eje x (abscisa) y el segundo componente se relaciona con el eje y (ordenada). Los valores *ECMR* obtenidos para los laboratorios participantes se ordenan en forma ascendente. Posteriormente un número entero *n* se utiliza para agrupar los valores de *ECMR* de acuerdo a su valor para cada laboratorio, de la siguiente forma 1 < *n*, 2 < *n*, 3 < *n*, 4 < *n*, etc. El valor de *n* se relaciona con el nivel de competencia requerido y se establece de acuerdo al propósito de la prueba. Esto puede interpretarse como la competencia de los laboratorios relativa a la competencia del INM [13]. El valor de *n<sub>c</sub>* implica ampliar el nivel de confianza alrededor del valor certificado, para formar una población de los laboratorios cuyos resultados cumplen con el desempeño requerido, de acuerdo al propósito establecido.

Con fines de acreditación, los organismos pueden definir previamente un valor *n* como el valor crítico de aceptación y de esta manera no habrá ambigüedad en los resultados de evaluación. En la práctica, en el CENAM el valor crítico *n<sub>c</sub>* de aceptación es establecido para cada mensurando (análito en una matriz determinada), con la aprobación previa de los convocantes de la prueba de aptitud técnica y es informado a los participantes a la PA, a través del protocolo. El criterio que el CENAM ha establecido para proponer a los convocantes el valor de *n* para cada parámetro se

fundamenta en la revisión de los estimadores sesgo y coeficiente de variación en diversos métodos oficiales de medición (donde estuvieron disponibles); en el historial disponible en el CENAM sobre los resultados del *ECMR* de los laboratorios que han participado exitosamente en las pruebas de aptitud realizadas desde el año 1998: finalmente, este valor es sometido al acuerdo de la Organización Coordinadora (convocantes), previo a cada ejercicio.

El valor del MRC y su incertidumbre, utilizado para la prueba de aptitud, es reconocido a través de la capacidad de calibración y de medición (CMC) declarada ante el Joint Committee of the Regional Metrology Organizations and the BIPM (JCRB) del Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), y aquí radica la importancia de su uso para evaluar la competencia de laboratorios que participan.

### 2.6. El z-Score

El estimador z-score es empleado en diversos esquemas de PA, donde el resultado de cada participante  $x$  es convertido a un valor de z score, de acuerdo con la Ec. (8):

$$z = \frac{(x - x_a)}{\sigma_p}, \quad (8)$$

donde  $x_a$  es el mejor valor estimado para el mensurando (valor verdadero) y  $\sigma_p$  es el valor de la desviación estándar para la evaluación de la aptitud, seleccionado para el propósito establecido de la prueba. La idea principal del z-score es hacer los valores comparables, no importando el valor medido ó la identidad del analito, la naturaleza de la muestra, el principio fundamental del método de medición o la organización que provea la prueba.

Es importante enfatizar que la interpretación del z-score no se basa en un esquema estadístico que describa observaciones de resultados de los participantes, sino que utiliza un modelo que está basado en el propósito establecido de la PA y éste se representa por  $\sigma_p$ . Prácticamente, su interpretación se fundamenta en la distribución normal de los resultados de los laboratorios  $x \sim N(x_{\text{verdadero}}, \sigma_p^2)$ . Bajo este régimen de modelo y asumiendo que el valor asignado es muy cercano al  $x_{\text{verdadero}}$ , entonces el z-score sigue una distribución normal [14].

De acuerdo a lo descrito en el punto 2.3. Cuando se utilizan valores de consenso, para la estimación del mejor valor, es indispensable realizar pruebas de valores extremos [9].

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Automatización

Para efecto de mantener la confidencialidad, facilitar el manejo de datos, disminuir la ocurrencia de errores y tiempo, el CENAM ha desarrollado un procedimiento semi-automático para asignar un código confidencial a cada laboratorio, recolectar los resultados de todos ellos, ya sea por un portal de Internet u otro medio electrónico y elaborar un informe que contenga toda la información recibida, agrupada de manera clara y útil para todos los involucrados.

### 3.2. Asignación del Valor

En la asignación del valor certificado, para el caso del parámetro Cd, se utilizaron métodos analíticos de fundamento diferente [8]: preparación gravimétrica, espectrofotometría de absorción atómica y espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente. El valor certificado para el Cd en la muestra de agua fue de  $1,507 \pm 0,029$  mg/L, con un factor de cobertura  $k = 2$ . En el año 2001, el CENAM declaró la capacidad de medición (CMC) para Cd en agua, siendo reconocida e incluida en la base de datos (KCDB) del CIPM. Esta base de datos contiene el Apéndice C del Arreglo de Reconocimiento Mutuo (ARM), y está disponible para su consulta en el portal de Internet <http://kcdb.bipm.org/appendixC/default.asp>. Por tanto, los valores certificados para el material de referencia de Cd, son comparables con los valores de los materiales de referencia que emiten los INM signatarios del ARM.

### 3.3. Resultados de la PA para Cd

En el caso que nos ocupa, se empleó una muestra MRC de Cd en agua, donde catorce de los laboratorios participantes emplearon la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con flama (EAAF) y uno (Lab. 15) empleó espectrofotometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), ambas con el método de calibración externa para la cuantificación del Cd. Debido a que un solo participante empleó ICP-AES no es posible concluir que el empleo de una técnica determinada sea relevante para los resultados de la prueba.

En la Tabla 1, se listan los resultados de las mediciones de Cd realizadas por los laboratorios participantes (identificados por No. de Lab.) de acuerdo a su *ECMR* en orden creciente. Se estableció en el protocolo un valor de  $n_c = 3$  como valor crítico de aceptación, donde se observa que sólo un laboratorio (17) cae fuera del valor límite  $n_c = 3$ .

Tabla 1. Resultados de PA para Cd, empleando *ECMR*.

VALOR CERTIFICADO:		1.507 ± 0.029		mg/L	
ECMR Crítico (n):		3			
No. Lab.	mg/L				
	Promedio	Desv. Est.	Sesgo	ECM	ECMR
12	1.501	0.005	0.006	0.008	0.273
14	1.494	0.010	0.013	0.017	0.573
25	1.511	0.017	0.004	0.017	0.601
13	1.486	0.002	0.021	0.021	0.737
9	1.475	0.008	0.032	0.033	1.127
20	1.471	0.005	0.036	0.036	1.242
22	1.474	0.018	0.033	0.038	1.299
2	1.458	0.007	0.049	0.049	1.706
18	1.524	0.048	0.017	0.051	1.753
10	1.532	0.050	0.025	0.056	1.918
24	1.447	0.009	0.060	0.060	2.085
23	1.450	0.024	0.057	0.062	2.144
15	1.466	0.048	0.041	0.063	2.172
21	1.461	0.044	0.046	0.063	2.182
17	1.404	0.005	0.103	0.103	3.552

Para establecer en el protocolo el valor  $n_c = 3$ , previamente se revisaron varios métodos oficiales y el historial de las PA para Cd en agua, es por tanto, un valor empírico, como se describe a continuación. Se encontró que el método emitido por Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [15], contenía la información relativa a coeficiente de variación (CV) y error relativo (%); con esta información y considerando el valor certificado de Cd en agua con su incertidumbre, se realizó la estimación del  $ECMR = 4.3$ ; sin embargo, en el caso de Cd este valor es mayor que el  $ECMR$  obtenido por el historial de las PA desde el año 1996 para la mayoría de los laboratorios. Para este ejercicio, realizado en el año 2004, la mayoría de los laboratorios obtuvieron un  $ECMR$  menor a 2.1882 (ver Tabla 1). Considerando el historial de las PA organizadas por el CENAM del año 1998 al 2007 (ver Fig. 2), las autoridades (Convocantes) aceptaron la propuesta de asignar el valor de  $n_c = 3$ .

La Fig. 1 muestra los resultados de los laboratorios en la gráfica del  $ECMR$ , como pares ordenado ( $b/U, s/U$ ), donde el primer componente se relaciona con el eje x y el segundo componentes se relaciona con el eje y; se muestra el valor de  $n_c = 3$  representado por el radio de la circunferencia. Mientras los valores de variabilidad ( $s$ ) son menores, estos se encuentran mas cercanos al eje x, y mientras los

resultados tienen un menor sesgo ( $b$ ) se encuentran más cercanos al eje y, por lo que los valores que se encuentren más cercanos al origen (0, 0) obtienen el mejor desempeño; en el caso del laboratorio 17, se observa que se encuentra arriba del valor límite del  $n_c$  con un desempeño cuestionable (ver también Tabla 1); también se observa que algunos laboratorios presentan un sesgo mayor que el valor de la variabilidad, esto podría deberse al uso de diversos MRC comerciales con dudosa trazabilidad al sistema internacional de unidades y que son empleados como calibradores.

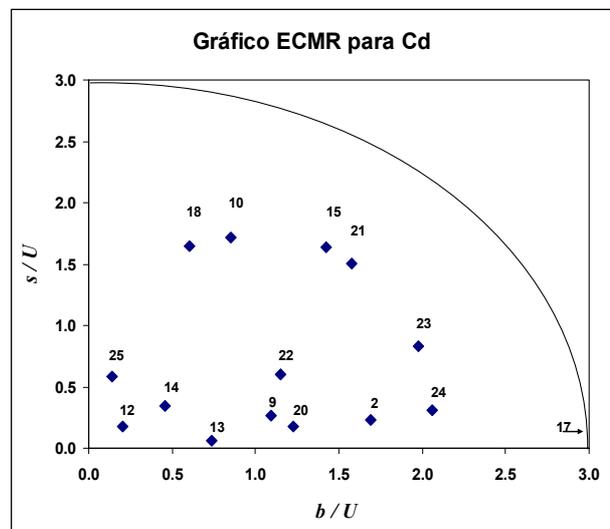


Fig. 1. Gráfico que muestra los componentes del *ECMR* por laboratorio

En la Fig. 2, se muestra en un gráfico el historial de los valores de  $n_c$  ( $ECMR_c$ ) y la incertidumbre relativa ( $UR$ ) asignados durante las PA que el CENAM ha conducido desde el año de 1998 hasta el 2007; en algunos casos hay dos valores por ejercicio, esto se debe a que se emplearon dos MRC. Durante el desarrollo de estos ejercicios de PA, es de notarse que los valores de  $UR$  han mejorado con el transcurso del tiempo desde 4 % hasta casi 2 %, lo que indica que se ha mejorado el desempeño de la capacidad de medición del CENAM en los procesos de certificación.

En el caso de la aplicación del z-score (ver Fig. 3), una vez realizada la prueba de valores extremos [9], empleando el valor promedio de los participantes y usando como  $\sigma_p$  la desviación estándar de los mismos, se observa que éste coincide con los resultados del  $ECMR$ . El laboratorio 17 obtiene un valor de z-score de 2,2, resultando cuestionable con

respecto al límite de  $\sigma_p$  para una distribución normal y un intervalo de confianza de 95 %. Con el *ECMR* este mismo laboratorio obtiene un valor de 3,5, resultando insatisfactorio, con respecto al límite señalado por  $n_c$ . Habría que hacer notar que el valor de *ECMR* = 3 es equivalente al valor de z-score = 2.

En la Fig. 4, se muestra un gráfico con historial de PA para el parámetro Cd desde 1994 al 2007; donde se muestra como disminuye la variabilidad (CV) obtenida por los valores promedio reportados

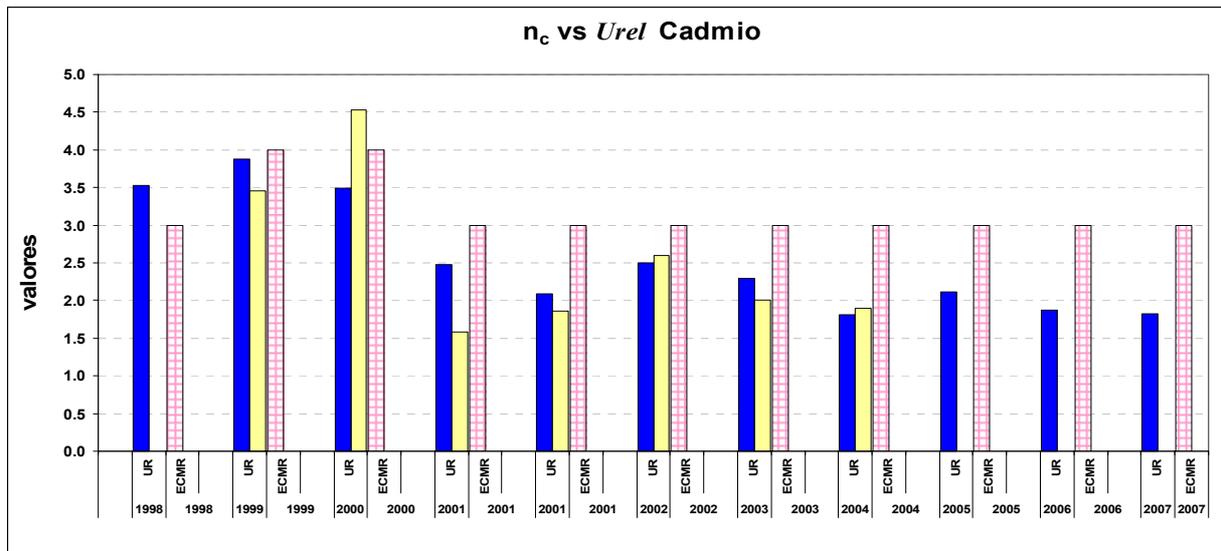


Fig. 2. Historial de los valores de incertidumbre relativa (UR) y *ECMR* asignados de 1998 al 2007.

por cada laboratorio, por año, de un 15 % hasta un valor del 4 %. En la mayoría de los ejercicios realizados de PA desde 1994 a la fecha, para otros parámetros de agua, se ha observado un desempeño similar al Cd.

En la Fig. 5 se muestra un gráfico con los resultados de valores individuales de los laboratorios, donde es posible comparar los valores medidos, los del *ECM*, los de incertidumbre reportada por cada laboratorio, así como el valor certificado; observándose que el *ECM* es un buen estimador de la incertidumbre, pues al comparar estos valores se observa que algunos laboratorios han sobrestimado (p. ej.: Labs. 12, 20, 25, etc.) y subestimado (p. ej. Lab. 10, 15, 17, 18, 21, 23, etc.) sus incertidumbres asociadas a los valores medidos de Cd. En el caso particular del laboratorio 17, se observó en su reporte, que usó un blanco de diferente matriz a la muestra; las absorbancias resultantes en la medición de la muestra quedaron situadas en el límite superior de la curva de calibración y la optimización del equipo se llevó a cabo fuera de su intervalo lineal. En general malas prácticas de laboratorios como las anteriores, contribuyen a errores sistemáticos que se reflejan en el sesgo.

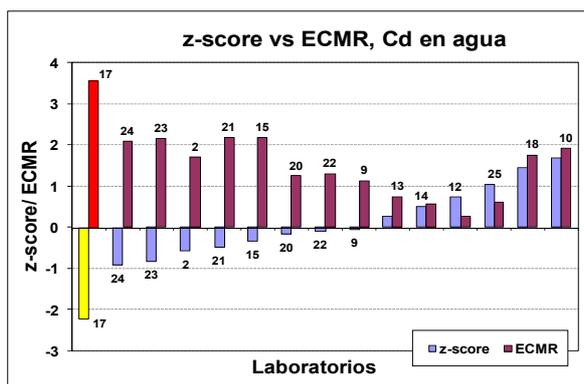


Fig. 3. Resultados del z-score vs ECMR.

En PA recientes se solicitó a los participantes que informen la estimación de incertidumbre asociada al valor medido.

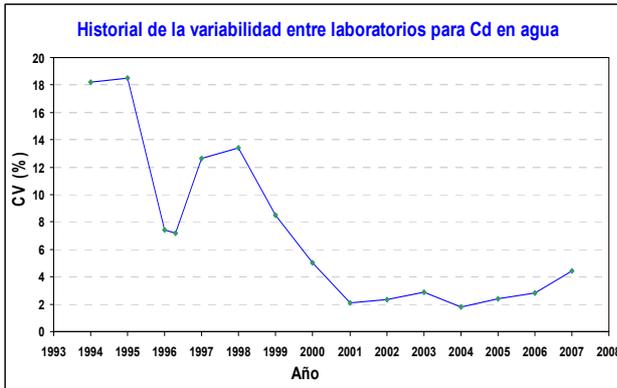


Fig. 4. Muestra el historial de desempeño de los laboratorios para Cd en agua por 14 años.

La mejora mostrada por estos laboratorios ha sido posible, gracias a la retroalimentación que se ha mantenido con ellos ulterior a cada PA. Es, así mismo, importante la emisión del informe de resultados que incluye todos los datos reportados por cada participante y que es realizado de manera semiautomática, empleando el programa de cómputo desarrollado para este fin. De esta forma cada uno de ellos puede analizar la información de aquellos laboratorios que tuvieron el mejor desempeño.

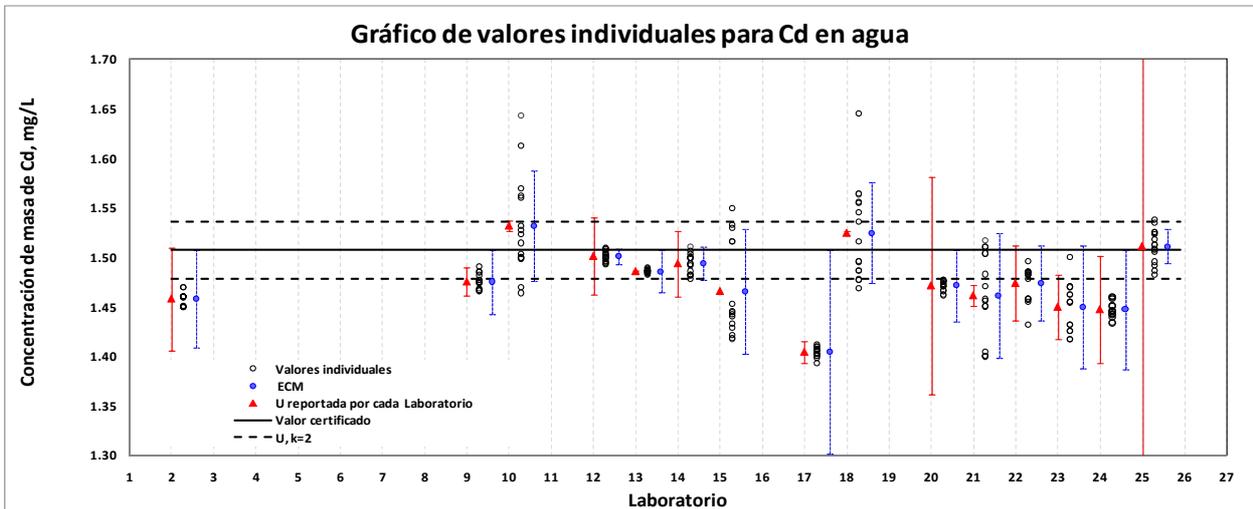


Fig. 5. Resultados de la PA de Cd en agua, que muestra los valores individuales, *ECM* e Incertidumbre de cada laboratorio.

#### 4. CONCLUSIONES

Como resultado de los esquemas de PA que el CENAM ha conducido a través de emplear como estimador estadístico el *ECMR*, se ha logrado integrar una red confiable de 30 laboratorios dedicados a este tipo de mediciones que han mostrado una mejora sensible en su competencia analítica. La ventaja del enfoque de evaluación basado en el *ECM*, con respecto al z-score, es que al no estar basado en un valor del consenso, sino en valores de referencia emitidos por un INM, permite evaluar la competencia técnica con respecto a valores de referencia con trazabilidad al SI, a través del INM y que a su vez tienen competencia demostrada y declarada a través del

KCDB (*Key Comparison Data Base*) del BIPM, [www.bipm.org](http://www.bipm.org). Sin embargo, este esquema es costoso y lleva un tiempo considerable, debido al tiempo requerido para el proceso de la certificación y a que existe una limitada disponibilidad de MRC adecuados.

Con el uso del *ECMR* también es posible utilizar diversos lotes de MRC para un ejercicio, y todos los resultados pueden ser evaluados al agruparse los resultados por grupos empleando un valor n y pueden graficarse simultáneamente ya que se presentan valores relativos ( $s/U$  y  $b/U$ ).

El *ECM* es un estimador de la incertidumbre que permite comparar el desempeño de los

laboratorios, basado en dos componentes *s* y *b*, parámetros obtenidos de los laboratorios participantes en las PA. De esta forma se motiva a que cada laboratorio identifique cuidadosamente cada una de las magnitudes de influencia significativas, y señale los campos específicos donde más atención se requiere.

Es importante que los organismos de acreditación promuevan que los proveedores de las PA consideren los aspectos de la trazabilidad de los valores asignados que se emplean como parte del proceso de acreditación, de modo que se evalúen adecuadamente los resultados proporcionados por las mismas.

### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al personal de la División de Materiales Metálicos del Área de Metrología de Materiales, por su participación en la ejecución de las PA, especialmente a Aarón Rodríguez por su aportación con la información al presente documento.

### REFERENCIAS

- [1] Garfield F., Quality assurance principles, AOAC Internacional, 1992.
- [2] NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- [3] NMX-AA-051-SCFI-2001, Análisis de aguas - Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas, NMX-AA-060-1981 Análisis de aguas - Determinación de Cd - Método colorimétrico de la ditizona.
- [4] NMX-EC-17025-IMNC-2006 (ISO/IEC-17025:2005)- Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
- [5] ISO/IEC 17011:2004 Conformity assessment- General requirements for accreditation bodies accrediting conformity assessment bodies.
- [6] ILAC-G13:2007 Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes
- [7] NMX-EC-43/1-IMNC-2005 (ISO/IEC Guide 43-1:1997)–Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorios- Parte 1- Desarrollo y funcionamiento de programas de ensayos de aptitud.
- [8] ISO Guide 35:2006 -Reference Materials - General and Statistical Principles for Certification.
- [9] ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results- Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
- [10] NMX-CH-164-IMNC-2006 (ISO Guide 34:2000). Requisitos generales para la competencia de productores de materiales de referencia.
- [11] NMX-CH-13528-IMNC-2007 (ISO-Guide 13528:2005) Métodos estadísticos para su uso en ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorios
- [12] Arvizu R., Mitani Y., Perez A., Salas J.A., Biological and environmental reference materials in CENAM, Fresenius J. Anal. Chem, 370, 2001, pp. 156-159.
- [13] Mitani Y., Lara J., and Rodríguez A., Proficiency testing scheme for harmonization and comparability of analytical measurements, Accreditation and Quality Assurance, Springer Verlag, 424, 2008.
- [14] Thompson M., Ellison S., and Wood R., The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 1, 2006, pp. 145–196.
- [15] Eaton A. D., Clesceri L.S., Rice E. W., Greenberg A. E., Franson M.A., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition.